

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 76 33866**

(54) **Matériau contenant du titane et du fer servant à l'emmagasiner d'hydrogène, méthode et dispositif de mise en œuvre.**

(51) Classification internationale (Int. Cl.<sup>2</sup>). **C 22 C 14/00; C 01 B 1/02, 6/02; C 22 C 38/14; F 17 C 11/00.**

(22) Date de dépôt ..... **10 novembre 1976, à 14 h 39 mn.**

(33) (32) (31) **Priorité revendiquée : Demande de brevet déposée aux Pays-Bas le 11 novembre 1975, n. 75/13.159 au nom de la demanderesse.**

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande ..... **B.O.P.I. — «Listes» n. 23 du 10-6-1977.**

(71) **Déposant : Société dite : N.V. PHILIPS' GLOEILAMPENFABRIEKEN, résidant aux Pays-Bas.**

(72) **Invention de :**

(73) **Titulaire : Idem (71)**

(74) **Mandataire : Pierre Gendraud, Société Civile S.P.I.D., 209, rue de l'Université, 75007 Paris.**

L'invention concerne un matériau servant à l'emmagasinement d'hydrogène et contenant du titane et du fer, dans un rapport en atomes-grammes compris entre 4 : 1 et 0,67 : 1, les hydrures ainsi formés, une méthode pour emmagasiner et céder de l'hydrogène à l'aide de tels matériaux et leurs hydrures, ainsi qu'un dispositif servant à l'emmagasinement et à la cession d'hydrogène et contenant de tels matériaux et leurs hydrures.

Il est connu que les mélanges de fer et de titane sous forme de composés et leurs alliages conviennent à l'emmagasinement d'hydrogène, tout en formant des hydrures sous pression à la température de l'ambiance. Une réduction de la pression régnant au-dessus du matériau et/ou un chauffage du matériau permet de dégager de l'hydrogène du matériau. Les brevets des Etats-Unis d'Amérique N°s 3.516.263 et 3.508.414 décrivent un matériau contenant, en poids, 35 à 75 % de Ti, le reste étant du Fe. En pratique, il s'est avéré qu'il faut un traitement compliqué du matériau après la préparation avant que le matériau ne puisse absorber et céder rapidement de l'hydrogène à la température de l'ambiance.

Un tel "traitement d'activation" consiste par exemple dans un chauffage sous vide et pompage à vide continu du matériau jusqu'à une température d'au moins 400°C, après quoi on procède à un refroidissement à la température ambiante normale et de l'hydrogène est admis jusqu'à une pression d'environ 35 atmosphères, puis, l'hydrogène est dégagé du matériau par pompage à vide et chauffage, ce processus doit être répété à plusieurs reprises pour obtenir un degré d'activation tel que le matériau peut absorber et céder, de façon réversible, de l'hydrogène à environ 20°C à une vitesse suffisante, en fonction de la pression régnant au-dessus du matériau.

Or, l'invention vise à fournir d'abord un matériau qui, comparativement aux matériaux ne contenant que du titane et du fer, peut être activé de façon simple à la température ambiante normale. L'invention vise davantage à fournir un dispositif et une méthode servant à l'emmagasinement et à la cession d'hydrogène à l'aide d'un matériau qui, comparativement aux matériaux ne contenant que du titane et du fer, peut être activé de façon simple à la température ambiante normale.

Conformément à l'invention, ce but est atteint avec un matériau contenant, outre du titane et du fer dans lesdits rapports, également au moins un matériau du groupe constitué par le chrome, le zirconium, le manganèse et le vanadium.

De préférence, la composition du matériau exprimée en atomes-grammes est de 5 à 30% de la totalité d'au moins un élément du groupe constitué par les métaux chrome, zirconium, manganèse et vanadium, le reste étant du titane et du fer dans ledit rapport relatif.

Dans de nombreux cas, la présence d sdits métaux dans le matériau aboutit à l'absorption d'une même quantité d'hydrogène, s us une pression d'hydrogène plus basse, que dans le cas de matériaux ne contenant que du titane et du fer, alors que la capacité d'absorption totale, exprimée en ml d'hydrogène par gramme de matériau, est généralement du même ordre de grandeur que dans le cas de matériaux ne contenant que du titane et du fer. Il en résulte l'avantage que les réservoirs peuvent présenter une structure plus simple, du fait qu'ils ne doivent résister qu'à une pression plus basse. De plus, la liberté du choix est plus grande, de sorte qu'il est possible d'utiliser, pour une application déterminée, un matériau présentant les propriétés les plus avantageuses pour l'absorption d'hydrogène. Pour l'emmagasiner d'énergie par absorption d'hydrogène, pour laquelle un dispositif plus simple ne permet que des pressions d'hydrogène d'au maximum 2 atm. à environ 20°C, un matériau contenant, outre du Ti et du Fe dans un rapport relatif compris entre 2,5 : 1 et 1,1 : 1, du Mn dans une quantité comprise entre 5 à 30% en atomes rapportée à la totalité, est particulièrement avantageux, et comme exemple d'un tel matériau, on peut citer  $\text{TiFe}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}$ .

Les matériaux conformes à l'invention se préparent par fusion des métaux composants, dans le rapport requis dans une atmosphère non oxydante, par exemple neutre ou réductrice, par fusion par arc électrique et refroidissement de la pièce moulée à la température ambiante normale. Au besoin, la pièce moulée peut être brisée. L'activation s'effectue de façon simple à environ 20°C par exposition du matériau à de l'hydrogène sous une pression de 30 à 40 atmosphères. D'une façon générale, après un seul cycle de charge d'hydrogène suivi d'un dégagement d'hydrogène, le matériau atteint déjà sa capacité maximale.

#### Exemple de réalisation.

On prépare par fusion des éléments en question, dans les quantités requises, des pièces moulées présentant une composition brute, qui peut être indiquée par les formules suivantes :

- |    |                                       |   |
|----|---------------------------------------|---|
| 30 | 1. $\text{TiFe}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}$ | 7. $\text{TiFe}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}$         |
|    | 2. $\text{TiFe}_{0,8}\text{Cr}_{0,2}$ | 8. $\text{TiFe}_{0,9}\text{V}_{0,1}$          |
|    | 3. $\text{TiFe}_{0,7}\text{Cr}_{0,3}$ | 9. $\text{TiFe}_{0,8}\text{V}_{0,2}$          |
| 35 | 4. $\text{TiFe}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}$ | 10. $\text{Ti}_{0,9}\text{FeZr}_{0,1}$        |
|    | 5. $\text{TiFe}_{0,9}\text{Zr}_{0,2}$ | 11. $\text{Ti}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{Fe}$ |
|    | 6. $\text{TiFe}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}$ |   |

Les matériaux indiqués par les compositions brutes 1 à 12 furent activés par exposition à une température de 20°C à de l'hydrogène sous une pression de 30 atmosphères jusqu'à saturation, après quoi les matériaux furent débarrassés d'hydrogène tout en mesurant la quantité d'hydrogène absorbé. Après cette  
5 activation, un équilibre fut atteint dans tous les cas en quelques minutes par exposition à une atmosphère d'hydrogène. Le tableau suivant indique la durée d'activation et la capacité d'absorption exprimée en ml d'hydrogène, à 760 mm, par gramme de matériau à 20°C pour les composés mentionnés ci-dessus.

(voir tableau page 4)

10 La description ci-après, en se référant au dessin annexés, le tout donné à titre d'exemple non limitatif, fera bien comprendre comment l'invention peut être réalisée.

La figure unique représente schématiquement et partiellement en section un dispositif servant à l'emmagasiner d'hydrogène. Dans sa forme de  
15 réalisation la plus simple, le dispositif comprend un réservoir 1 destiné au matériau 2 muni d'un manomètre 5, une canalisation assurant l'amenée et l'évacuation d'hydrogène, dans laquelle est inséré un obturateur réglable 4 et un dispositif de chauffage 3. La charge du matériau 2 de l'hydrogène s'effectue par pompage, après évacuation du réservoir 1, de l'hydrogène dans le réservoir 1 jusqu'à  
20 ce que la pression régnant dans ce dernier dépasse la pression d'équilibre du matériau. L'hydrogène peut être dégagé du matériau 2 par réduction de la pression d'hydrogène régnant au-dessus du matériau 2 jusqu'à une valeur inférieure à la pression d'équilibre ou par augmentation de la température du matériau 2 jusqu'à une valeur supérieure à celle de la température de l'ambiance. A ce sujet, les  
25 matériaux conformes à l'invention offrent l'avantage que la pression d'équilibre à la température donnée est généralement plus basse, comparativement aux matériaux ne contenant que du titane et du fer, de sorte que les réservoirs n'ont pas besoin d'être conçus de manière à pouvoir supporter des pressions élevées, et de plus, ils ne sont pas exposés à des températures élevées pendant l'activation  
30 du matériau.

T A B L E A U

	composition brute	durée d'activation	capacité d'absorption en : ml/gr
5	1 $\text{TiFe}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}$	+	225
	2 $\text{TiFe}_{0,8}\text{Cr}_{0,2}$	++	223
	3 $\text{TiFe}_{0,7}\text{Cr}_{0,3}$	+++	229
	4 $\text{TiFe}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}$	+++	241
10	5 $\text{TiFe}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}$	++++	270
	6 $\text{TiFe}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}$	++	190
	7 $\text{TiFe}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}$	+++	230
	8 $\text{TiFe}_{0,9}\text{V}_{0,1}$	++	242
15	9 $\text{TiFe}_{0,8}\text{V}_{0,2}$	++++	273
	10 $\text{Ti}_{0,9}\text{FeZr}_{0,1}$	+++	242
	11 $\text{Ti}_{0,8}\text{FeZr}_{0,2}$	+++	217
20	TiFe	—	230
	1) - plus de 24 heures	2) sous une pression d'hydrogène	
	+ en moins de 10 heures	de 30 atm/20°C	
	++ en moins de 5 heures		
	+++ en moins de 60 minutes		
25	++++ en moins de 5 minutes		

REVENDICATIONS :

1. Matériau servant à l'emmagasinage d'hydrogène et contenant du titane et du fer, dans un rapport en atomes-grammes compris entre 4 : 1 et 0,67 : 1, caractérisé en ce que le  
5 matériau contient, outre du titane et du fer, dans lesdits rapports, au moins un métal choisi dans le groupe constitué par le chrome, le zirconium, le manganèse et le vanadium dans une quantité comprise entre 5 et 30 % en atomes rapportée à la quantité totale.
- 10 2. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient, outre Ti et Fe dans un rapport relatif, exprimé en atomes-grammes, compris entre 2,5 : 1 et 1,1 : 1, du Mn, dans une quantité comprise entre 5 et 30 % en atomes, rapportée à la quantité totale.
- 15 3. Dispositif pour l'emmagasinage d'hydrogène, comportant un réservoir rempli d'un matériau contenant du titane et du fer, caractérisé en ce qu'on utilise un matériau selon la revendication 1 à 2.
4. Procédé pour l'emmagasinage d'hydrogène à l'aide  
20 d'un matériau, contenant du titane et du fer, caractérisé en ce qu'on utilise un matériau selon la revendication 1 à 2 et/ou un dispositif selon la revendication 3.
5. Procédé pour la préparation d'un matériau servant à l'emmagasinage d'hydrogène, contenant du titane et du fer dans  
25 un rapport relatif exprimé en atomes-grammes compris entre 4 : 1 et 0,67 : 1 par fusion des éléments en question et activation du matériau ainsi obtenu, caractérisé en ce qu'on prépare un matériau contenant, outre du fer et du titane, dans le rapport indiqué, 5 à 30 % en atomes d'au moins un métal du groupe constitué par le chrome, le zirconium, le manganèse et le vanadium  
30 et que le matériau est activé par exposition à la température ambiante à une atmosphère d'hydrogène.

2331623

P.L. UNIQUE

